

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Bibliographic Information**Light-fast polymeric tanning agents from sulfonated phenols, formaldehyde, and urea.**

Guthke, Friedrich Wilhelm; Hertel, Otto; Erdmann, Hans. Patent language unavailable.

Application: DE 19590527. CAN 56:25559 AN 1962:25559 CAPLUS (Copyright 2004 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

<u>Patent No.</u> <u>No.</u>	<u>Kind</u> <u>Date</u>	<u>Date</u>	<u>Application</u>
DE 1113457 19590527			DE
GB 890150			GB

Abstract

Acid condensation of 1 mole of a sulfonated phenol, free from condensed ring systems with 1-1.5 moles urea, and 1.7-2.2 moles HCOH, followed by posttreatment of the condensate with phenols and HCHO yields a light-fast tanning agent for leather. Suitable phenols are PhOH and its halogen derivs., cresols, bisphenols, diphenylolpropane, and diphenylol sulfone. Thus, 250 parts PhOH is heated to 100° for 4 hrs. with 270 parts 98% H₂SO₄. The mixt. is cooled to 50°, and 100 parts H₂O and 180 parts urea are added. Then 450 parts of 30% HCHO is slowly added at 40-50°, followed by 100 parts 25% NH₄OH and 180 parts of PhOH. The condensation is completed by slow addn. of 150 parts 30% HCHO at 26-35° until free of HCHO odor. The clear soln. is then neutralized with 140 parts 25% NH₄OH, and the tanning pH of 3.2-3.5 adjusted by addn. of 150 parts 80% HCOOH and 20 parts AcOH. The light-gray H₂O-sol. sirup contains 28.7% tanning agent.



AUSLEGESCHRIFT 1113457

B 53374 IVb/12q

ANMELDETAG: 27. MAI 1959

BERANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT:

7. SEPTEMBER 1961

1

Es ist aus den deutschen Patentschriften 687 066 und 701 563 bekannt, daß man durch Kondensation von sulfonierten Phenolen mit Harnstoff und Formaldehyd und Nachbehandlung der Kondensate mit Phenolen und Formaldehyd Gerbstoffe erhält. Dabei werden in der ersten Verfahrensstufe auf 1 Mol eines sulfonierten Phenols 0,4 bis 0,5 Mol Harnstoff und 0,6 bis 1 Mol Formaldehyd angewendet. Mit diesen Gerbstoffen hergestellte Leder haben zwar eine helle Farbe von beachtlicher Lichtechtheit, doch werden sie den sehr hohen Ansprüchen der heutigen Mode an den Weißeffekt und an äußerste Beständigkeit gegen Vergilbung auch bei langer Belichtung nicht gerecht.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man nach dem obenerwähnten Verfahren hervorragend lichtechte Kondensationsprodukte erhält, wenn man für die erste Verfahrensstufe auf je 1 Mol eines sulfonierten Phenols oder Phenolgemisches, das frei von kondensierten Ringsystemen ist, 1 bis 1,5 Mol Harnstoff und 1,7 bis 2,2 Mol Formaldehyd verwendet. Als Phenole, die einzeln oder in Form von technischen Gemischen verwendet werden, seien z. B. niedermolekulare Phenole, wie Halogenphenole und insbesondere Kresole und das Phenol selbst, ferner Bisphenole, wie Diphenylolpropan und Diphenylolsulfon, genannt. Die erhaltenen Produkte sind ausgesprochene Weißgerbstoffe. Sie lassen sich auf bekannte Weise mit anorganischen oder organischen Säuren den Erfordernissen des Gerbvorgangs anpassen. Die neuen Gerbstoffe liefern Leder, die an Weißeffekt und Lichtechtheit den mit bekannten, weniger Harnstoff und Formaldehyd enthaltenden Gerbstoffen hergestellten Ledern beträchtlich überlegen sind. Sie werden aus sehr preisgünstigen Ausgangsstoffen hergestellt und haben außerdem einen verhältnismäßig hohen Gehalt an gerbenden Bestandteilen und ermöglichen daher, bei der Gerbung mit wirtschaftlich günstigen Einsatzmengen die gewünschten Effekte zu erzielen.

Die neuen Kondensationsprodukte können ferner sehr vorteilhaft als Gerbstoffe für eine Chromnachgerbung verwendet werden; man erhält dabei ebenfalls ausgezeichnete Leder von sehr heller Farbe und vorzüglicher Lichtechtheit. Hervorzuheben ist auch ihre gute Verträglichkeit mit anderen synthetischen Gerbmitteln.

Die erfindungsgemäßen Kondensationsprodukte sind temperaturbeständig und unbeschränkt lagerfähig; sie neigen nicht zur Kristallisation und lassen sich ohne Verminderung ihrer wertvollen Eigenschaften durch bekannte Trocknungsverfahren, wie Eindampfen im Vakuum oder Walzen- oder Sprühtrocknung, in die feste Form überführen. Das Trocknen der Verfahrens-

Verfahren zur Herstellung
lichtechter Kondensationsprodukte
durch Umsetzung sulfonierter Phenole
mit Harnstoff und Formaldehyd

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik
Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/Rhein

Dr. Friedrich Wilhelm Guthke, Ludwigshafen/Rhein,
Dr. Otto Hertel, Ludwigshafen/Rhein-Gartenstadt,
und Dr. Hans Erdmann, Heidelberg,
sind als Erfinder genannt worden

2

produkte wird vorzugsweise nach deren Neutralisation mit alkalischen Mitteln, z. B. mit Ammoniak oder Alkalimetallhydroxyden, jedoch vor dem Einstellen mit Säuren durchgeführt. Nach dem Einstellen mit festen Säuren oder Säurespendern, z. B. mit Natriumbisulfat, Oxalsäure, Adipinsäure, Zitronensäure oder Gemischen solcher sauer reagierender Stoffe, entstehen pulverförmige, nicht hygroskopische Gerbstoffe, die in kaltem Wasser leicht und klar löslich sind und die die gleichen ausgezeichneten Eigenschaften besitzen wie die flüssigen Produkte. Man kann auch die Lösungen der neutralen Gerbstoffpulver mit flüssigen anorganischen oder organischen Säuren einstellen.

Die Kondensationsprodukte können außer als Gerbstoffe auch als wertvolle Hilfsmittel in der Lederfärberei verwendet werden. Außerdem sind sie vorzügliche Dispergiermittel für alle Zwecke, die eine besonders hohe Lichtbeständigkeit erfordern. Man kann sie dazu so, wie sie bei der Herstellung anfallen, in flüssiger oder fester Form benutzen. Durch Zugabe saurer oder alkalischer Stoffe kann man ihre Eigenschaften den Bedürfnissen der Verbraucher anpassen.

Die in den folgenden Beispielen genannten Teile und Prozente sind Gewichtseinheiten.

Beispiel 1

250 Teile Phenol werden mit 270 Teilen 98%iger Schwefelsäure 4 Stunden auf 100°C erhitzt. Man kühlt

auf 50°C ab und versetzt das Umsetzungsgemisch mit 100 Teilen Wasser und 180 Teilen Harnstoff. Bei 40 bis 50°C gibt man allmählich 450 Teile 30%igen Formaldehyd zu. Man setzt 100 Teile 25%igen Ammoniak und 180 Teile Phenol zu und kondensiert unter langsamer Zugabe von 150 Teilen 30%igem Formaldehyd bei 25 bis 35°C, bis der Formaldehydgeruch verschwunden und das Umsetzungsprodukt klar wasserlöslich geworden ist. Dann wird mit 140 Teilen 25%igem Ammoniak neutralisiert und für die Verwendung als Gerbstoff mit 150 Teilen 80%iger Ameisensäure und 20 Teilen Essigsäure auf einen pH-Wert von 3,2 bis 3,5 eingestellt.

Das erhaltene Kondensationsprodukt ist sirupös und von hellgrauer Farbe, gut gießbar und leicht wasserlöslich. Es hat folgende Analysenwerte:

Gerbstoff	38,7%
Anteilzahl	85,3
Nichtgerbstoff	6,7%

Es enthält praktisch keine Asche.

Beispiel 2

Man sulfiert, wie im Beispiel 1 beschrieben, 250 Teile Phenol mit 270 Teilen Schwefelsäure.

Wenn die Mischung auf 50°C gekühlt ist, verdünnt man mit 240 Teilen Wasser, setzt 240 Teile Harnstoff zu und trägt bei 40 bis 50°C langsam 165 Teile Paraformaldehyd ein. Dann wird kurze Zeit auf 60 bis 80°C erhitzt, bis das Reaktionsgemisch homogen erscheint. Nach Abkühlen auf 30 bis 40°C gibt man 90 Teile 25%igen Ammoniaks und 180 Teile Phenol zu, trägt langsam 60 Teile Paraformaldehyd ein und kondensiert bis zum Erreichen klarer Wasserlöslichkeit nach.

Das entstandene Kondensationsprodukt wird mit 14 Teilen 50%iger wäßriger Natriumhydroxydlösung und 114 Teilen 25%igem Ammoniak neutralisiert und für die Verwendung als Gerbstoff durch Zugabe von 60 Teilen Ameisensäure und 10 Teilen Essigsäure auf einen pH-Wert von 3,2 bis 3,5 eingestellt.

Es wird ein hellgelber, klar wasserlöslicher Sirup erhalten, dessen Analyse folgende Werte liefert:

Gerbstoff	41,35%
Anteilzahl	85,2
Nichtgerbstoff	7,35%
Asche	0,46%

Beispiel 3

Wie im Beispiel 1 angegeben, werden 250 Teile Phenol mit 270 Teilen 98%iger Schwefelsäure sulfiert, die so erhaltene Phenolsulfonsäure nach Abkühlen und Verdünnen durch 100 Teile Wasser mit 180 Teilen Harnstoff und 450 Teilen 30%igem Formaldehyd versetzt. Man fügt dann 90 Teile 50%ige Natronlauge

und 60 Teile 4,4'-Dioxydiphenylsulfon zu und kondensiert mit 75 Teilen 30%igem Formaldehyd, wie im Beispiel 1 beschrieben. Es wird mit 180 Teilen 50%iger Natronlauge neutralisiert und mit 65 Teilen 80%iger Ameisensäure und 15 Teilen Essigsäure auf einen pH-Wert von 3,2 bis 3,5 eingestellt.

Es wird ein hellgraues, gut gießbares und leicht wasserlösliches Kondensationsprodukt mit folgenden Analysenwerten erhalten:

Gerbstoff	35,2%
Anteilzahl	73
Nichtgerbstoff	13,0%
Asche	13,4%

Beispiel 4

286 Teile eines handelsüblichen, technischen Gemisches von Phenol und Kresol, das auch geringe Anteile Xylenol enthalten kann, werden mit 300 Teilen 98%iger Schwefelsäure 4 Stunden auf 100°C erhitzt. Bei 50°C versetzt man mit 100 Teilen Wasser und 216 Teilen Harnstoff und läßt bei 30 bis 40°C langsam 555 Teile 30%igen Formaldehyd zulaufen. Nach Beendigung der Umsetzung gibt man 110 Teile 50%iger wäßriger Natriumhydroxydlösung und 205 Teile des erwähnten Phenol-Kresol-Gemisches zu und kondensiert bei 20 bis 30°C unter langsamem Zusatz von 150 Teilen 30%igen Formaldehyds bis zum Verschwinden des Formaldehydgeruches und Erreichen der klaren Wasserlöslichkeit des Reaktionsproduktes. Anschließend wird mit 182 Teilen 50%iger wäßriger Natriumhydroxydlösung neutralisiert und für die Verwendung als Gerbstoff mit 60 Teilen 80%iger Ameisensäure und 28 Teilen Essigsäure auf einen pH-Wert von 3,1 bis 3,4 eingestellt.

Man erhält ein schwachrötlichgefärbtes, leicht wasserlösliches Kondensationsprodukt mit den folgenden Analysenwerten:

Gerbstoff	43,1%
Anteilzahl	77,3
Nichtgerbstoff	12,7%
Asche	9,6%

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung lichtechter Kondensationsprodukte durch Umsetzung sulfonierter Phenole, die frei von kondensierten Ringsystemen sind, mit Harnstoff und Formaldehyd und Nachbehandlung der erhaltenen Kondensate mit Phenolen und Formaldehyd, dadurch gekennzeichnet, daß man für die erste Verfahrensstufe auf je 1 Mol eines sulfonierten Phenols oder Phenolgemisches 1 bis 1,5 Mol Harnstoff und 1,7 bis 2,2 Mol Formaldehyd verwendet.